

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-074192

(43)Date of publication of application : 10.05.1982

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41J 3/04

C09D 11/00

(21)Application number : 55-151041

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1980

(72)Inventor : SUGIYAMA MASATOSHI

NAKANISHI ICHIRO

OGAWA AKIRA

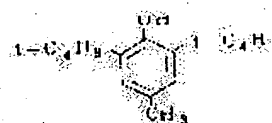
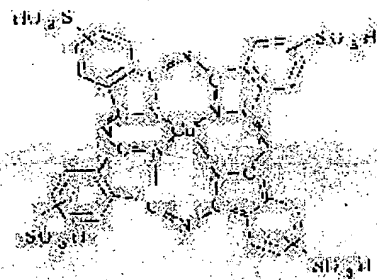
MAEKAWA SEIICHI

(54) INK JET RECORDING PICTURE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To print multicolor recording picture having excellent color reproducibility and high light resistance by ink jet on a recording sheet having a colorant image discolor preventive agent by using ink containing water soluble acidic or direct dye as coloring component.

CONSTITUTION: Aqueous ink containing yellow, magenta, cyan and black dyes (e.g., copper phthalocyaninetetrasulfonic acid represented by the formula I) of water soluble acidic dye or water soluble direct dye as colorants with moistening agent (e.g., compound represented by the formula II) is dissolved with colorant picture discolor preventive agent (e.g., compound represented by the formula III), oxidation preventive agent and ultraviolet absorber in a high boiling point organic solvent (e.g., di-n-butylphthalate), are dispersely mixed in aqueous hydrophilic colloid solution, and are coated with pigment (e.g., zeolite) on a recording sheet, and the sheet is printed by ink jet.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-74192

⑤ Int. Cl.³

B 41 M 5/00

B 41 J 3/04

C 09 D 11/00

識別記号

1 0 1

1 0 1

庁内整理番号

6906-2H

7231-2C

6609-4J

⑬ 公開 昭和57年(1982)5月10日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑭ インクジェット記録画像形成法

⑯ 特 願 昭55-151041

⑰ 出 願 昭55(1980)10月28日

⑱ 発 明 者 杉山正敏

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 中西一郎

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 小川明

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 前川征一

富士宮市大中里200番地富士写
真フィルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

㉑ 代 理 人 弁理士 深沢敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 インクジェット記録画像形成
法

2. 特許請求の範囲

インクジェット印刷の記録画像形成法において、
水溶性酸性染料または水溶性直接染料、遊離剤お
よび水を主成分とする水性インクジェット用イン
キを用いて色素画像褪色防止剤を少なくとも一種
含有する記録シートにインクジェット印刷するこ
とを特徴とするインクジェット記録画像形成法

3. 発明の詳細な説明

本発明はインクジェット印刷法に関する。

さらに本発明は多色記録画像形成に適したイン
クジェット印刷法に関する。さらに詳細には、本
発明は色再現性に優れ、かつ耐光性の優れた多色
記録画像形成に適したインクジェット印刷法に関
する。

インクジェット印刷法は騒音がなく高速記録が
可能であり、普遍的に記録ができるために、粉末
プリンターなどに採用され、近年、急速に普及し

てきている。さらに多数個のインクノズルを使用
する多色記録画像形成はカラープロッターおよび
カラーファクシミリとして普及している。しかし
ながら、多色記録を実施する場合には単色記録の
場合に見られない種々の問題が発生する。

多色記録の目的は単色記録の場合と異り通常、
写真紙、ポスター、イラスト、カラー図面等複製画像
形成であり下記の問題点を包含している。

- (1) 原画である写真、絵、ポスター、イラスト、
カラー図面等の形、色や解像度を忠実に再現した
複製画像を形成しなければならない。
- (2) 原画である写真、絵、ポスター、イラスト、
カラー図面等を忠実に再現した複製画像部および
非印刷部が紫外線に長期間曝光されて汚染される。
- (3) 原画である写真、絵、ポスター、イラスト、
カラー図面等の複製画像を高速度にかつ安定に複製
できなければならない。
- (4) インクジェット印刷する際、インクが流れ出
したり、飛散して非印刷部分を汚染する。
- (5) 印刷後の取扱いにおいて、何らかの手段によ

つてとされることにより画像部分が乱れ、非印刷部分を汚染する。

かかる問題を解決すべく、従来からいくつかの提案がなされてきている。例えば、特開昭54-89811号には、原画を忠実に再現した複製画像形成に必要な色再現を行うためのイエロー、マゼンタおよびシアン各インキが媒体上で示す反射強度曲線に制限を加えたインキを用いるインクジェット印刷法が開示されている。特開昭49-89534号には忠実に原画を高速かつ安定に複製画像を作製するため、イエロー、マゼンタ、およびシアン各インキを用いた印刷法が開示されている。

特開昭52-53012号には、濃度、解像力、色再現性の良好な画像を得るため、使用する記録紙にインキ中の着色成分の拡散方向の広がりやを少なく、インキ中の着色成分の厚さ方向への浸透を少なくし、かつ着色成分をなるべく紙層表面に存在させるべく、低サイズ度の原紙に塗料を塗工し、塗料を紙層内部へ浸透させてなるインクジェット

ジェット印刷法を提供することである。

本発明のさらに他の目的は耐光性が優れ、かつ色再現性が優れたイエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックのインキと色素画像褪色防止剤を含む塗布層を有する記録シートを用いたインクジェット印刷法を提供することである。

本発明者等は、種々研究の結果、インクジェット印刷の画像形成法において、耐光性の高い水溶性染料または水溶性直接染料を着色成分とする水性インキを用い、色素画像褪色防止剤を含有する塗料塗布層を有する記録シートにインクジェット印刷することにより着色濃度が高く、解像力が優れ、かつ色再現性が優れており、さらに高度の耐光性を有する多色記録画像を形成できることを見出した。

本発明者等は種々研究の結果、インクジェット印刷の画像形成法において、耐光性の高い水溶性染料または水溶性直接染料を着色成分とするインキを用い、色素画像褪色防止剤を含有する記録シートにインクジェット印刷することにより極めて

記録用紙が開示されている。さらに同様の目的のために特開昭53-49113号には尿素-ホルマリン樹脂粉末を内蔵した紙に水溶性高分子を含有させたインクジェット記録用紙が開示され、さらに特開昭52-74340号には特定の通気度とインキ吸収時間を有するインクジェット記録用紙が開示されている。また、インクジェット印刷して得られた複製画像が褪色せずに長期間保存できるようにするため、特開昭54-68303および特開昭54-85804には水溶性紫外線吸収剤を添加したインキが開示されている。

しかしながら、これらの技術を用いて形成される多色記録画像は色再現性および耐光の特性を十分に満すことができず、インクジェット印刷方法としては不満足なものである。

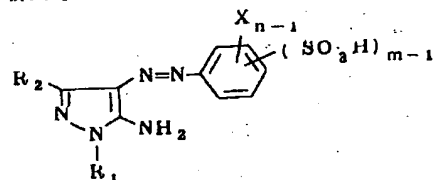
本発明の目的は着色濃度が高く、解像力が優れ、かつ色再現性の良好な多色記録画像形成に適したインクジェット印刷法を提供することである。

本発明の他の目的は、長期間の保存に適した耐光性の優れた多色記録画像の形成に適したインク

高度の耐光性を有する画像を形成できることを見出した。

本発明によれば、多色記録画像形成に適したインキはイエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックであり、高度の耐光性を有し、望ましいスペクトル範囲で吸収し、さらに出来るだけサイド吸収の少ないインキに用いられる染料としては水溶性酸性または水溶性直接染料である。これらの染料の内、好ましいものは下記の一様式で表わされるものである。たとえばイエロー染料としては一様式(I)で表わされる染料である。

一様式(I)



式中、

R_1 はフェニル基、置換フェニル基（置換基としては、 Cl 、アルキル基、アルコキシ基、スル

ホ基、カルボキシ基)、アルキル基、又は置換アルキル基(置換基としてはスルホ基、シアノエチル基)、

R_2 はアルキル基、フェニル基、置換フェニル基(置換基としては、Cl、アルキル、アルコキシ)、シアノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニル基、又はカルバモイル基、

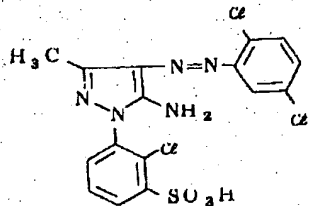
X はハロゲン原子、アルキル基、又はアルコキシ基、

n は 1, 2, 3, 4, 又は 5, m は 1, 2, 又は 3 を示す。

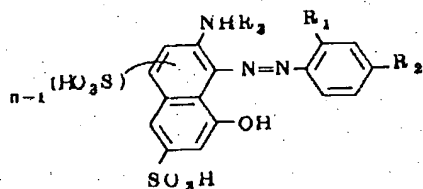
m が 1 である場合は、 R_1 はスルホ置換されたアルキル基又はフェニル基であることが好ましい。

次に本発明のインキ中に含有される水溶性染料のいくつかの例をあげる。しかし本発明の染料はこれに限定されるものではない。

(Y-1)



マゼンタ染料としては、下記一般式(II)、(III)、又は(N)で表わされる染料が好ましい。
一般式(II)



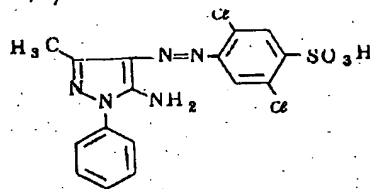
式中

R_1 はシアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、トリフルオロメチル基、又はトリクロロメチル基

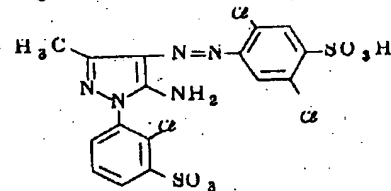
R_2 はアミノ基、アシルアミノ基、置換ウレイド

イエロー染料例:

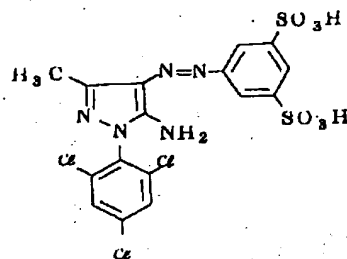
(Y-1)



(Y-2)



(Y-3)



基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、又はアシルオキシ基

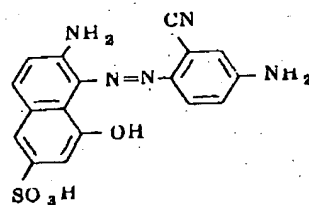
R_3 は水素原子又はアルキル基

n は 1 又は 2 を示す。

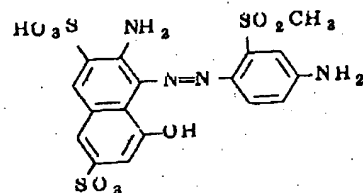
次に本発明のインキ中に含有される水溶性染料のいくつかの例をあげる。しかし本発明の染料はこれに限定されるものではない。

マゼンタ染料例:

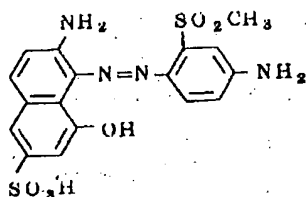
(M-1)



(M-2)

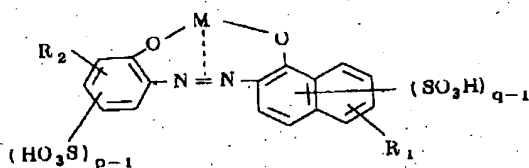


(M-3)



本発明のマゼンタ染料の合成方法に関しては、例えば特開第47-89534号及び同54-8630号明細書の記載を参考にすることが出来る。

一般式(Ⅲ)



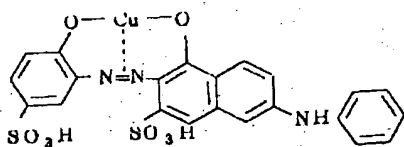
式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ同一又は異なる水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子など)、低級アルキル基(例えばメチル基、エチル基など)、低級アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基など)、アミノ基、置換アミノ

x は1~3、 y は1~4の整数で、 $(x+y)$ は4、5又は6を換わす。

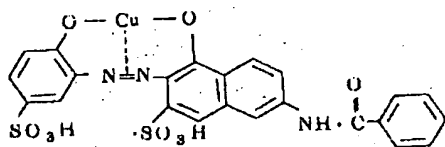
M はCu又はNiを換わす。

一般式(Ⅲ)又は(Ⅳ)で表わされる染料の内、好ましものを以下に挙げる。しかし、本発明の染料はこれに限定されるものではない。

(M-4)



(M-5)

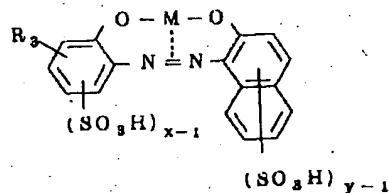


基(例えば置換基としてはアシル基、(例えばアセチル基、ベンゾイル基、メチルスルホニル基など)、低級アルキル基(例えばメチル基、エチル基など)、アリール基(例えばフェニル基など))を表わす。

p は1~3、 q は1~4の整数で、 $(p+q)$ は3、4、5又は6を換わす。

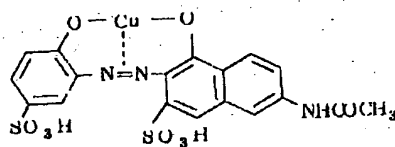
M はCu又はNiを表わす。

一般式

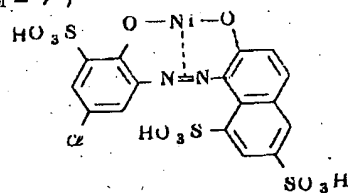


式中、 R_3 は水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子、など)、低級アルキル基(例えばメチル基、エチル基など)、低級アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基など)を換わす。

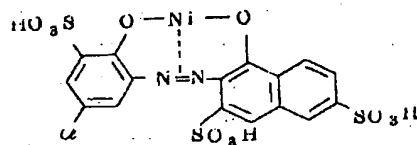
(M-6)



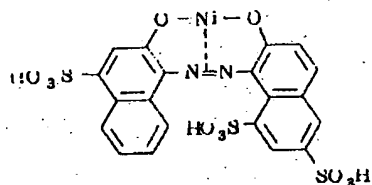
(M-7)



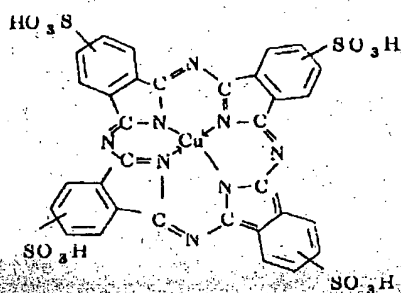
(M-8)



(M-9)

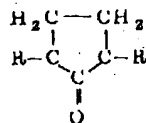


シアン染料としては、下記の銅フタロシアニンナトラスルホン酸又は銅フタロシアニンジスルホン酸が好ましい。



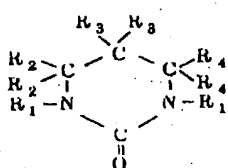
なくし、かつ、インクジェット記録装置のノズルから安定に、連続的に噴射可能なインキとインキ吸収性が良く、インキ着色成分の横方向への広がり及び厚さ方向への浸透が少ない記録用シートとの組合せが要求される。これらの諸特性を満たすインキとしては遊離剤を含有することが好ましい。好ましい遊離剤としては下記一般式(V)~(VII)で表わされる化合物を挙げることが出来る。

一般式(V)



式中、Rはヒドロキシアルキル基、又は、アルコキシアルキル基を表わす。

一般式(VI)



特開昭57- 74152(6)

本発明の銅フタロシアニンテトラスルホン酸の製造は、米国特許第2, 219, 330号、同第3, 303, 339号、同第3, 082, 201号、に記載されているごとく、銅フタロシアニンをクロルスルホン酸で銅フタロシアニンテトラスルホン酸クロリドとし、水中に注入することにより容易に合成することができる。

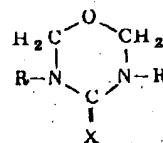
一般式(I)、(II)、(III)、(IV)、で表わされる染料及び銅フタロシアニンスルホン酸類に含有するスルホ基はアルカリ金属塩(例えばナトリウム塩、カリウム塩など)有機アミン塩(例えばトリエチルアミン塩、ピリジン塩、トリエタノールアミン塩、アンモニウム塩など)などであってもよい。

ブラック染料としてC. I. アシッドブラック133が好適である。

本発明によれば、着色濃度が高く、色再現性に優れた多色記録画像物を形成するためには当該染料を記録媒体上で適度に分散させて望ましいスペクトル範囲で吸収し、出来るだけサイド吸収を少

式中R₁は水素原子、アルキル基、置換アルキル基を、R₂、R₃、R₄は同じであっても異つてもよく、水素原子、アルキル基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基を表わす。

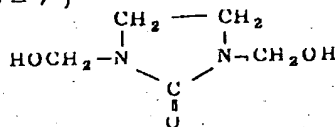
一般式(VII)



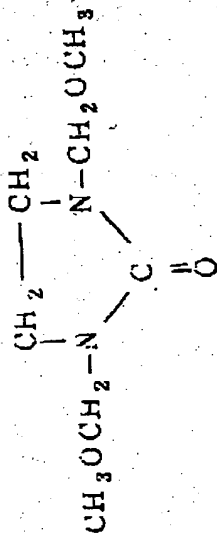
式中Rはアルキル基または置換アルキル基を、Xは酸素又は硫黄原子を表わす。

一般式(V)~(VII)で表わされる化合物の内、好ましい具体例は以下に挙げる。

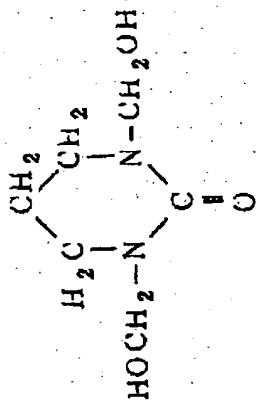
(V-1)



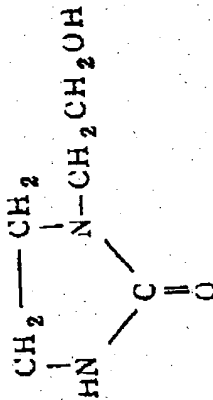
(V - 2)



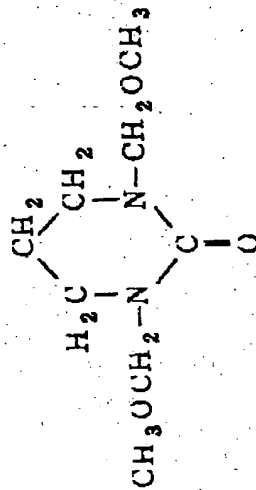
(V - 2)



(V - 3)



(V - 3)



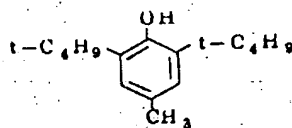
本発明によれば、耐光性の優れた多色記録画像物形成に適した記録シートとしては、当該インキ中の染料を吸着し、さらに当該染料の紫外線又は酸による劣化を防止するため色素画像褪色防止剤を塗布又は含有する顔料塗布層を支持体表面に設けた記録シートである。色素画像褪色防止剤は支持体表面上に設けられた顔料塗布層の上部、すなわち、インクジェット印刷する側に塗布されるか、顔料塗布層に顔料と共に塗布される。

本発明によれば、色素画像褪色防止剤としてフェノール性褪色防止剤がインクジェット多色記録画像の光に対する堅牢性を著しく向上させる。フェノール性褪色防止剤となる化合物としては、一般には水酸基のオルト位の少なくとも一が三級アルキルで置換されているフェノール誘導体、ビスフェノール誘導体、リン酸エステルの一部にフェノール誘導体を含有する化合物、p-位が酸素原子で置換されていて、この酸素原子と共に形成された又は6員環がフェノール環に結合されているフェノール誘導体がある。

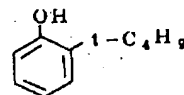
以下に本発明に好ましい化合物の具体例を挙げる。

水酸基のオルト位が三級アルキル基で置換されたフェノール誘導体の具体例。

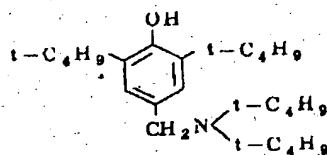
(A-1)



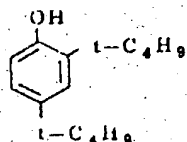
(A-2)



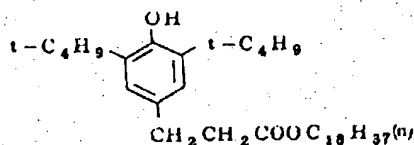
(A-3)



(A-4)

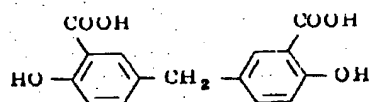


(A-5)

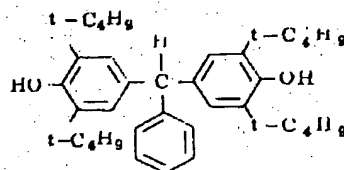


ビスフェノール誘導体の具体例。

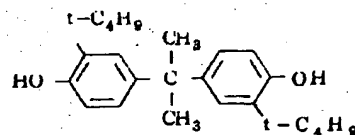
(A-6)



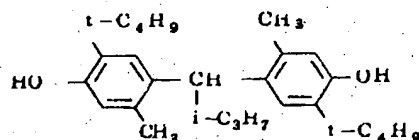
(A-7)



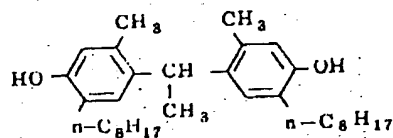
(A-8)



(A-9)

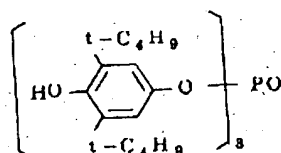


(A-10)

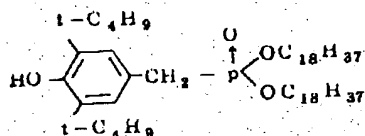


リン酸エステルの具体例。

(A-11)



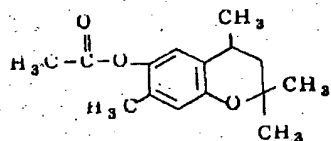
(A-12)



ルアミノ基、アシルオキシ基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、シクロアルキル基、又はアルコキシルカルボニル基、ならびにZはクロマン又はクマラン環を形成するに必要な原子群を表わし、該クロマン又はクマラン環はハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、N-置換アミノ基、ヘテロ環基、又は縮合環を形成する残基で置換されていてもよい。

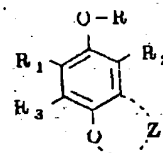
以下に具体例を挙げる。

(VII-1)



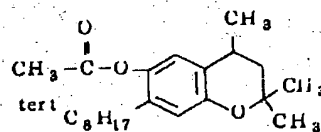
p-位が酸素原子で置換されていて、この酸素原子と共に形成された、又は酸素原子がフェノール核に縮合されているフェノール誘導体としては以下の一般式(Ⅷ)で示される化合物である。

一般式(Ⅷ)

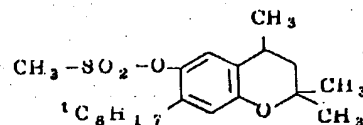


式中、Rは水素原子、それぞれ置換、未置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、又はR4CO-、R5SO2-、R6NHCO-を表わし、R4、R5およびR6はそれぞれ置換、未置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表わす。R1、R2、R3は水素原子、ハロゲン原子、それぞれ置換、未置換のアルキル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、ア

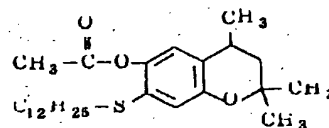
(VII-2)



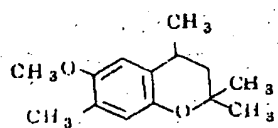
(VII-3)



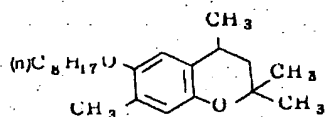
(VII-4)



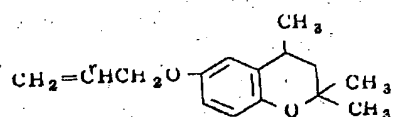
(VII - 5)



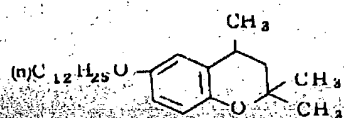
(VII - 6)



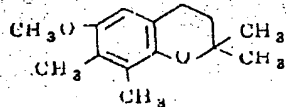
(VII - 7)



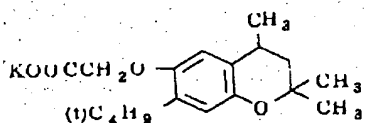
(VII - 8)



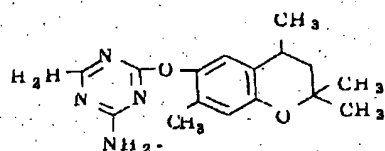
(VII - 12)



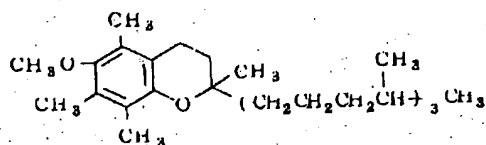
(VII - 13)



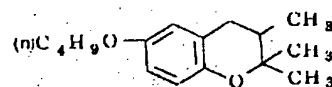
(VII - 14)



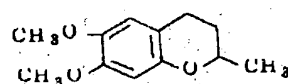
(VII - 9)



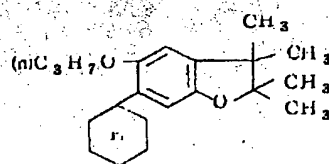
(VII - 10)



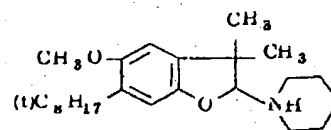
(VII - 11)



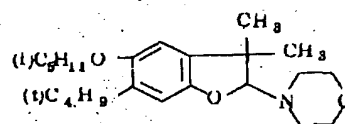
(VII - 15)



(VII - 16)



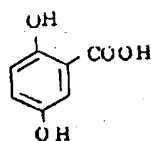
(VII - 17)



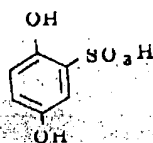
前記一般式(Ⅷ)で表わされる化合物は米国特許第3,432,300号、同第3,574,627号、同第3,573,050号、特公昭49-20977号、特開昭52-147433号、同53-17729号、同53-20327号、同53-52421号、および同53-77527号に記載の方法により合成することができる。

本発明によれば、色素画像褪色防止剤に下記のハイドロキノン系酸化防止剤を併用すると、その色素画像の褪色防止効果はさらに向上する。

(B-1)



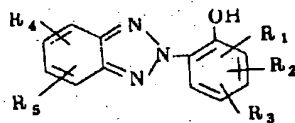
(B-2)



本発明によれば、色素画像褪色防止剤に紫外線吸収剤を併用するとその色素画像、および非印刷部の黄色と変色の防止に対し効果が著しく増幅される。

本発明でより好ましく用いることの出来る紫外線吸収剤としては一般式(Ⅸ)で表わされる非拡散性2-ヒドロキシフェニル置換-ベンゾトリアゾール系化合物である。

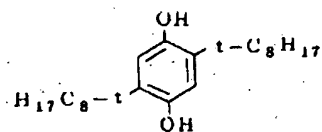
一般式(Ⅸ)



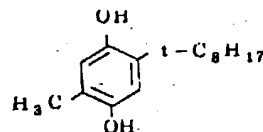
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、カルバアルコキシ基、アリールオキシ基またはアリール基を表わす。

ヒドロキシベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤は市販品として入手できるものもあるが、特公昭3

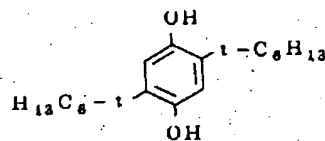
(B-3)



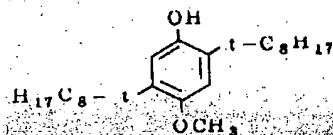
(B-4)



(B-5)



(B-6)



6-10466号および特公昭49-26187号記載の方法で合成される。

一般式(Ⅹ)で表わされる化合物の具体例を以下に挙げる。

(Ⅹ-1) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

(Ⅹ-2) 2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-1-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール

(Ⅹ-3) 2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-1-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

(Ⅹ-4) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-1-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール

(Ⅹ-5) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-1-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

(Ⅹ-6) 2-(2'-ヒドロキシ-3'-sec-ブチル-5'-1-ブチルフェニル)

- ル) ベンゾトリアゾール
- (X-7) 2-(2'-ヒドロキシ-3'-sec
ブチル-5'-ヒンチルフェニ
ル)-5-クロロベンゾトリアゾール
- (X-8) 2-(2'-ヒドロキシ-4'-n-
ヘキシルオキシフェニル)ベンゾ
トリアゾール
- (X-9) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-イソ
オクチルフェニル)ベンゾトリアゾ
ール
- (X-10) 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'
-ジ-1-アミルフェニル)ベンゾ
トリアゾール
- (X-11) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-イソ
オクチルフェニル)-5-メチルベ
ンゾトリアゾール

本発明における色素画像褪色防止剤、ハイドロ
キノン系酸化防止剤、および紫外線吸収剤は、着
色成分を吸着するために支持体表面上に設けられ
る塗布層を形成するために用いられる水性親水性

ルホスフエイト等がある。

本発明によれば、記録シート上に塗布される顔
料としては、セオライト、パーミキュライト、カ
オリナイト、ハロイサイト、ハロイサイト酸処理
品、アタパルシヤイト、ケイソウ土、無水ケイ酸、
ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸
マグネシウム、等が使用できる。

染料吸着性の顔料の接着剤として、染料を吸着
する接着剤を用いると本発明の効果は更に大きく
なる。このような染料を吸着する接着剤としては、
ポリアクリル酸ナトリウム、ステレン-無水マレ
イン酸共重合体ナトリウム塩、メチルビニルエー
テル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水
マレイン酸共重合体、ポリステレンスルホン酸塩、
カルボキシメチルセルロース、セルロースサルフ
エート、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、
アルギン酸ナトリウム、アラビアゴム、ポリエチ
レンイミン、ポリアミド-ポリアミン樹脂、カチ
オンでんぷん、カゼイン、大豆蛋白、アクリル酸
-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体、

コロイド塗布液中に、あるいは、当該塗布層と組
合せた親水性コロイド層中に溶媒分散技術を使用
することによつて混合される。

色素画像褪色防止剤、ハイドロキノン系酸化防
止剤、および紫外線吸収剤は、高沸点で水と混和
しない有機溶媒、低沸点の有機溶媒又は水溶性有
機溶媒のいずれか、あるいは水と混和しない高沸
点有機溶媒、及び/又は低沸点有機溶媒及び/又
は水溶性有機溶媒の混合液に溶解し、ついでこの一
液式(X)の紫外線吸収剤の溶媒溶液をセラチン
あるいは他の親水コロイドの水性溶液中に十分に
分散混合させる。

米国特許第2,322,027号に記載された高沸
点の水に混和しない有機溶剤はいずれも溶剤とし
て使用できる。

高沸点の有機溶剤の代表例としては、ジ-n-
ブチルフタレート、ベンジルフタレート、トリフ
エニルホスフエイト、トリ-n-クレシルホスフ
エイト、ジフェニルモノ-*p*-*n*-ブチルフェ
ニルホスフエイト、トリ-*p*-*n*-ブチルフェニ

カチオン性解離基を有するアクリル酸エステル共
重合体エマルジョン、等が染料吸着性接着剤とし
て使用できる。

接着剤以外の顔料塗布層成分に、でんぷん、ホ
リビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロ
キシエチルセルロース、ヒドロキシエチル化でん
ぷん、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリド
ン、および塩基性ラテックスポリマー等が使用で
きる。

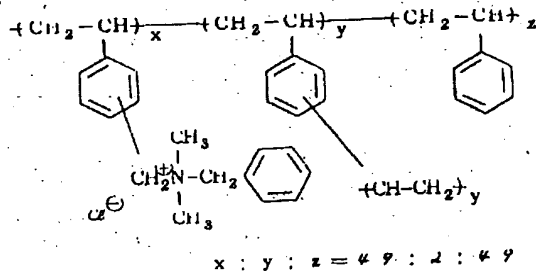
本発明により塩基性ポリマーラテックスを含有
せしめたインクジェット記録シートにアニオン性
の解離基を有する直接染料または酸性染料を含有
する水性インクでインクジェット記録を行なうと、
水性インク中の染料とインクジェット記録シート
中の塩基性ポリマーラテックスがイオン結合し、
染料が不溶化して染料の溶出が完全に防止される。

塩基性ポリマーラテックスは水不溶性であり、
染料の染着力も強力なため、インクジェット記録
画像の耐水性は完全となり、インクジェット記録
画像に水がかつたり、画像を長時間水洗したり

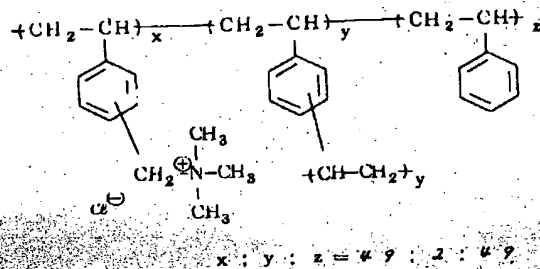
しても画像の変化は全く認められない。

本発明に用いることの出来る塩基性ラテックス
ポリマーの具体例を以下に示す。

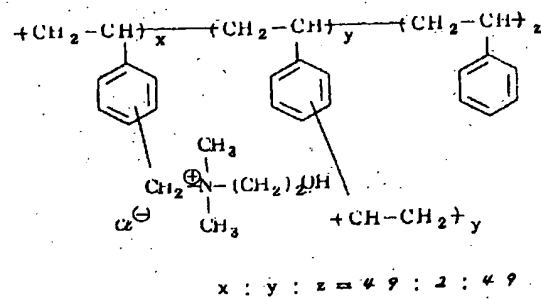
(P-1)



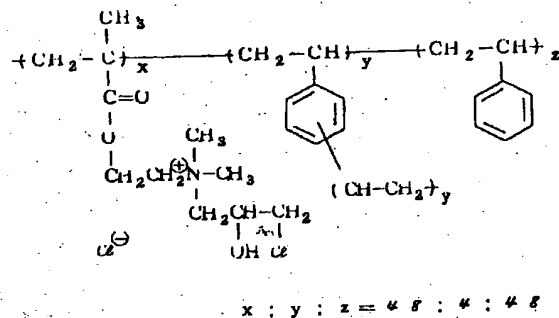
(P-2)



(P-3)



(P-4)



以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

実施例 1

片重 100g/m²、コブサイズ 25g/m² の原紙の片面に、色素画像褪色防止剤、色素画像褪色防止剤とハイドロキノン系酸化防止剤、色素画像褪色防止剤、ハイドロキノン系酸化防止剤と紫外線吸収剤それぞれの混合液と顔料分散液との混合懸濁液を塗布して試料を作成した。第 1 表に示す如き本発明の褪色防止剤等を高沸点溶剤および低沸点溶剤に 65℃ で加熱溶解後、サポニンを含む 10 重量%ゼラチン水溶液 300 中にてコロイドミルで乳化分散し、水 15% を加えて混合する。この乳化液をゼラチン 5 重量%、ヒドロキシエチルセルロース 1.5 重量%、合成クイ酸アルミニウム 7 重量%、使剤剤ポリアミン-ポリアミド-エピクロロヒドリン樹脂 0.5 重量% を含有する懸濁液とコロイドミルで混合し、生成した懸濁液を乾燥固型分 8g/m² になるようにエア-ナイフコーターで上記原紙の片面に塗布し、カレ

ンダー掛けをして、インクジェット記録シート試料 1~9 を作成した。(但し、試料 1 は本発明化合物無添加の比較試料である。)

かくして得られた記録シート試料 1~9 に、4 色のインクジェットノズルを有する多色インクジェットプリンターでイエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの 4 色水性インキを噴射して、単色および 2~4 色重ねの記録を行った。

この試料をマクベス反射濃度計 RD-514 でイエロー、マゼンタ、シアンおよびブラック画像の濃度および非印刷部分の汚染濃度(減色濃度で測定)を測定したのち、日光曝露試験を行った。直射日光下南面 45° 角度の位置で 7 日間曝露した。曝露後再びそれぞれの色および非印刷部分の減色濃度を測定し、曝露後濃度(D)の曝露前濃度(D₀)に対する百分率(D/D₀ × 100)を求め、これを褪色率とした。その結果を第 1 表に示す。

表 / 第 1

試料番号	例示褪色防止剤および添加量 (g)	本発明例示ハイドロキノン系酸化防止剤および添加量 (g)	化台物系例示紫外線吸収剤および添加量 (g)	加量高沸点溶剤および添加量 (cc)	低沸点溶剤および添加量 (cc)
1	無	無	無	TCP 0.8	EA 9.0
(比較)					
2	(Ⅷ-1)	無	(Ⅸ-2)	"	"
(本発明)	1.3		0.2		
3	(Ⅷ-6)	無	(Ⅸ-2)	"	"
(本発明)	1.4		0.3		
4	(Ⅷ-19)	(B-3)	(Ⅸ-1)	"	"
(本発明)	1.1	0.1	0.3		
5	(Ⅷ-32)	無	(Ⅸ-3)	"	"
(本発明)	1.3		0.2		
6	(Ⅷ-5)	(B-3)	(Ⅸ-5)	TCP 1.0	EA 10.0
(本発明)	1.0	0.2	0.3		
7	(Ⅷ-20)	無	無	TCP 0.8	EA 9.0
(本発明)	1.6				
8	(Ⅷ-19)	無	無	"	"
(本発明)	1.6				
9	(Ⅷ-27)	無	無	DBP 1.0	MA 9.0
(本発明)	1.6				

但し、DBPはジブチルフタレート

MAは酢酸メチルを被褥す、

TCPはトリ-*o*-クレジルフェニルスフェイト

EAは酢酸エチル

表 / 第 2

試料番号	褪色率 (D/D ₀ × 100) %				汚染濃度	
	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック	曝光前	曝光後
1	91	62	80	90	0.02	0.15
(比較)						
2	96	91	93	94	0.03	0.05
(本発明)						
3	96	92	94	95	0.03	0.04
(本発明)						
4	98	93	95	96	0.03	0.06
(本発明)						
5	95	92	93	93	0.02	0.04
(本発明)						
6	97	93	95	97	0.03	0.05
(本発明)						
7	94	90	91	92	0.03	0.06
(本発明)						
8	93	89	91	92	0.03	0.05
(本発明)						
9	94	90	91	93	0.03	0.05
(本発明)						

表1の結果から明らかなように、本発明に係る試料2〜9は本発明化剤無添加の試料1と比較し、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックインキの褪色ならびに汚染濃度が著しく抑制されている。

実施例1において用いたイエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの水性インキは以下の配合物を50〜60℃に加熱しながら1時間攪拌した後、0.8μmマイクロフィルター（富士写真フイルム製、PMタイプ）による加圧ろ過をして得た。

イエローインキ

染料（イエロー染料例（Y-1））	3.0重量部
N,N'-ジメトキシメチル-2（1H）	
ピリミジン（VL-3）	20.0
ノイゲンP（第一工業製薬製）	0.1
トリエタノールアミン	5.0
水	71.9

マゼンタインキ

染料（マゼンタ染料例（M-2））	1.5重量部
N,N'-ジメトキシメチル-ワロン	
N,N'-ジメトキシメチル-イミダゾリジノン（V-2）	20.0重量部
2,2'-チオジエタノール	10.0
ノイゲンP	0.1
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	1.0
トリエタノールアミン	2.0
水	63.9

実施例2

坪量150g/m²、コブサイズは25g/m²の原紙の片面にセラチン5重量%、本発明例示塩基性ラテックスポリマー（添加量は第2表参照）ヒドロキシエチルセルロース1.5重量%、ケイソウ土5重量%を含有する油機液を乾燥面形分8.0g/m²になるようにエアナイフコーターで塗布する。本発明褪色防止剤類（添加量は第2表参照）をトリーオークレシルフオスフェート0.8g、エチルアセテート9g、に65℃で加熱溶解後、サホニンを含む10重量%セラチン水溶液3.0g中にコロイドミルで乳化分散し、30℃

（VL-2）

ノイゲンP	0.1
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	0.5
トリエタノールアミン	1.0
水	76.9

シアンインキ

染料（銅フタロシアニンテトラスルホン酸ナトリウム）	2.4重量部
N,N'-ジメトキシメチルイミダゾリジノン（V-2）	20.0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	0.5
ジエチレングリコール	1.5
ノイゲンP	0.1
トリエタノールアミン	2.0
水	73.5

ブラックインキ

染料（C.I.アシッドブラック13）	3.0重量部
--------------------	--------

の水でゆすぎ、冷却し、ノードルして乾燥した。乾燥した物質を4重量%セラチン3.0g、7.5重量%サホニン4gおよび水5.0gを含む溶液中に再分散した。この分散液を上記原料塗布紙の顔料層の上にエアナイフコーターで乾燥面形分2.5g/m²になるようにオーバーコートし、カレンダー掛けをしてインクジェット記録シート試料10〜14を作成した。（但し、試料10は本発明褪色防止剤類無添加の比較試料である。）

これらの試料を実施例1と同様なインクジェット印刷、日光曝露、反射濃度測定を行い、さらに記録画像の耐水化の割合をつぎの方法で測定した。シアンインキでインクジェット印刷した試料の反射濃度を測定しておき、その試料を流水中に1時間浸漬する。取出し、乾燥後、シアン反射濃度を測定し、浸漬前の反射濃度との割合を百分率で表示して耐水化率とした。

第2表の結果を待た。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.